

棉秆催化热解的 TG-MS 分析

吕博, 刘建国*, 杨鲁斌, 姜秀民 (上海交通大学机械与动力工程学院, 热能工程研究所, 上海 200240)

摘要 [目的]利用热重-质谱联用(TG-MS)技术,分析了棉秆在催化条件下的热解过程。[方法]采用活化热解区与消极热解区法、热解特性指数法,比较了CaO、MgO对棉秆热解的影响,通过质谱分析研究了CaO、MgO对棉秆热解过程中焦油组分析出的影响。[结果]CaO、MgO对棉秆的活化区和消极区均有催化作用,且CaO、MgO对棉秆的挥发分析出特性具有改善作用;棉秆热解产生的焦油组分主要为苯、甲苯、苯酚,CaO、MgO的加入使焦油组分的析出温度范围变窄、离子强度下降。[结论]该研究为棉秆的催化热解研究提供了科学参考。

关键词 生物质;催化热解;热重分析;质谱分析

中图分类号 S216;X705 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)26-10785-03

Catalytic Pyrolysis of Cotton Stalk with TG-MS Analyzer

LV Bo et al (Institute of Thermal Energy Engineering, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract [Objective] Catalytic pyrolysis characteristics of cotton stalk were studied with TG-MS analyzer. [Method] By using the active and passive zone as well as pyrolysis index, the influences of CaO and MgO on the pyrolysis characteristics and the tar evolution during the heating processes were discussed. [Result] CaO and MgO had catalytic effects on both the active and passive pyrolysis zone of cotton stalk; CaO and MgO promoted the precipitation of the volatiles; the mass spectrometry analysis showed that the main components of tar were benzene, toluene and phenol; CaO and MgO narrowed the temperature range of the tar precipitation and reduced the peak values of the tar components. [Conclusion] The research could provide scientific references for the catalytic pyrolysis of cotton stalk in future.

Key words Biomass; Catalytic pyrolysis; Thermogravimetric analysis; Mass spectrometry analysis

生物质能是一种可再生能源,与其他可再生能源不同的是,它也是唯一的可再生碳源。据估算,我国的生物质资源量可达到6亿t标准煤/a以上^[1]。目前,能源短缺和环境污染问题已经严重制约我国经济的发展。生物质能作为可再生资源能源,与传统的能源相比,其利用过程中几乎没有CO₂排放。此外,生物质的氮含量、硫含量低,燃烧过程中生成的SO_x、NO_x较少。通过利用生物质能来替代传统能源,可有效地降低CO₂、NO_x、SO_x的排放,从而减轻环境保护压力。目前,国内生物质的利用主要以直接燃烧为主^[2],但这种方式效率低。生物质催化热解是指在隔绝空气的条件下,利用催化剂促进热解以产生裂解气或生物油等清洁能源,具有热解温度低、效率高、可获得定向产物的优点^[3]。笔者采用热重-质谱联用仪,对棉秆的热解行为进行研究,分析了CaO、MgO对热解过程的影响。

1 材料与方法

1.1 试验仪器 试验所用的TG-MS测量系统由德国Netzsch公司生产的同步热分析仪NETZSCH STA 409 PC/PG和美国安捷伦公司生产的5973N质谱仪组成。同步热分析仪具有TG-DTA/DSC同步分析功能,运行温度可从室温升至1600℃,准确度1%;5973N质谱仪具有四极杆分析器及电子倍增器,可实时在线检测不同质荷比组分的析出情况。同步热分析仪和质谱仪之间用不锈钢毛细管连接并将其加热,维持温度为300℃,以防止焦油组分冷凝。

1.2 试验试样及试验条件 试验用生物质样品为棉花秸秆。试验前样品经过初级粉碎后,再次粉碎、筛分,使其颗粒粒度小于100目。对棉秆进行元素分析和工业分析,C、H、O、N、S含量分别为41.6%、5.2%、26.6%、3.3%、0.3%;水分(M)、灰分(A)、挥发分(V)、固定碳(Fc)含量分别为13.3%、9.7%、60.2%、16.8%。试验中保持棉秆的质量为10±0.5mg。试验用催化剂CaO、MgO均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。各催化剂均于50℃下干燥5h后过100目标准筛。试样a为纯棉秆,试样b为棉秆中加入CaO,试样c为棉秆中加入MgO,试样中催化剂比率为17%(Wt)。载气为N₂,试验起始温度为室温,终止温度为900℃,升温速率为10K/min。

2 结果与分析

2.1 热解及催化热解的TG-DTG 参考Cao等^[4]的对数函数方法,试样的失重过程可以分为3个阶段:室温~150℃、180~380℃、380~600℃。由图1可知,在温度超过600℃之后,试样的质量几乎不再下降,但温度为650~700℃时有一个明显的失重速率峰(DTG)值,对于纯棉秆,其原因还要进一步研究;对于试样b、c,这是由于CaO、MgO与CO₂反应生成的碳酸物等吸湿性产物发生分解。在第1个阶段,3个试样的失重量基本相同,均为5%左右,这是由于试样中的自由水和结晶水失去以及挥发性气体析出造成的。Mansaray等^[5]将后2个阶段分别称作活化热解区和消极热解区。纤维素的分解在活化热解区中发生;木质素的分解在消极热解区中发生。在活化热解区中,热解反应迅速且失重速率存在峰值,这一阶段的失重占整个失重量的65%左右。在消极热解区中,热解缓慢进行,没有明显的失重速率峰值,失重占整个失重量的30%左右。随着催化剂的加入,棉秆的失重率由66.68%分别增至73.63%(CaO催化)和

基金项目 国家自然科学基金(50906051)。

作者简介 吕博(1989-),男,河南南阳人,硕士研究生,研究方向:生物质流化床气化技术,E-mail:lyyork@sju.edu.cn。*通讯作者,讲师,博士,从事固体废物利用和流化床技术方面的研究,E-mail:ljj116@sju.edu.cn。

收稿日期 2013-07-04

68.20% (MgO 催化), 最大失重速率由 $-5.95\%/min$ 分别增至 $-6.04\%/min$ (CaO 催化) 和 $-6.54\%/min$ (MgO 催化)。

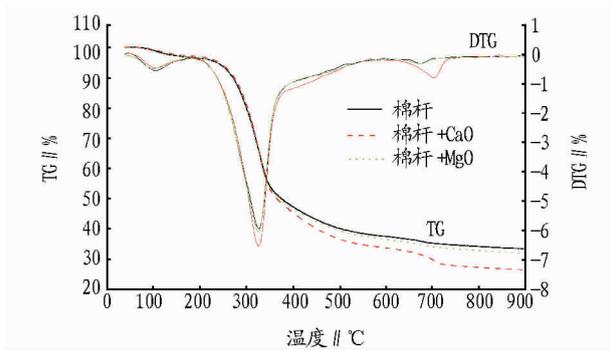


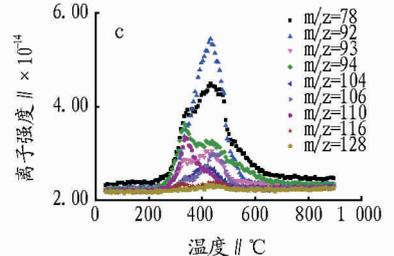
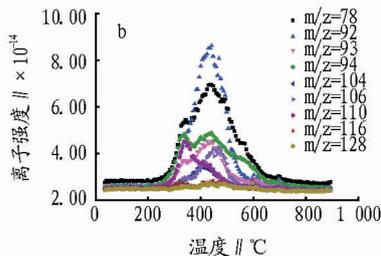
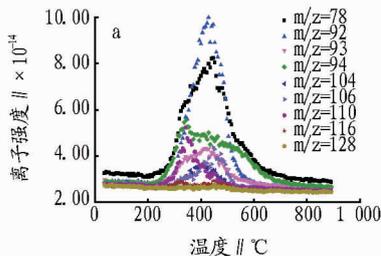
图1 3种试样的TG-DTG曲线

由表1可知,无催化剂添加时,纯棉秆在活化热解区的平均失重速率大于消极热解区;CaO的加入使活化热解区和消极热解区的平均失重速率均有明显增加,但平均失重速率比反而有所减小,这表明CaO对于活化热解区和消极热解区均有催化作用,但对消极热解区中的木质素分解的催化作用更为明显;加入MgO对于活化热解区和消极热解区的平均失重速率均有一定提升作用,但效果不如CaO明显。

表1 3种试样活化、消极热解区平均失重率及平均失重速率比

试样	平均失重速率//%/min		平均失重速率比
	活化区	消极区	
棉秆	2.399	0.851	2.818
棉秆 + CaO	2.506	1.011	2.479
棉秆 + MgO	2.434	0.851	2.860

2.2 挥发分析出特性指数 挥发分的析出对生物质的热解过程有重要的影响,采用挥发分析出特性指数 R_v 来描述生



注:a. 棉秆;b. 棉秆 + CaO;c. 棉秆 + MgO。

图2 3种试样的热解典型焦油产物质谱图

由图3可知,CaO和MgO的加入使各焦油组分的离子强度减小、峰值减小、曲线更加平缓,并且析出温度范围变窄,MgO抑制焦油组分析出的效果更为明显。苯($m/z=78$)的析出温度范围约为 $260\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,试样a中苯的析出峰温为 $448\text{ }^\circ\text{C}$,峰值为 $8.2\times 10^{-14}\text{ A}$;试样b中苯的析出峰温为 $437\text{ }^\circ\text{C}$,峰值为 $6.9\times 10^{-14}\text{ A}$,仅为试样a的84%;试样c中苯的析出峰温为 $433\text{ }^\circ\text{C}$,峰值为 $4.5\times 10^{-14}\text{ A}$,仅为试样a的54.9%。这表明CaO、MgO不仅降低了苯的析出温度,而且使苯的析出量也大大减少。甲苯($m/z=92$)和苯酚($m/z=$

物质热解过程中挥发分析出情况^[6-7],计算公式为:

$$R_v = \frac{(da/dt)_{\max}}{T_{\max} \Delta T} \quad (1)$$

$$\Delta T = T_{\max} - T_1 \quad (2)$$

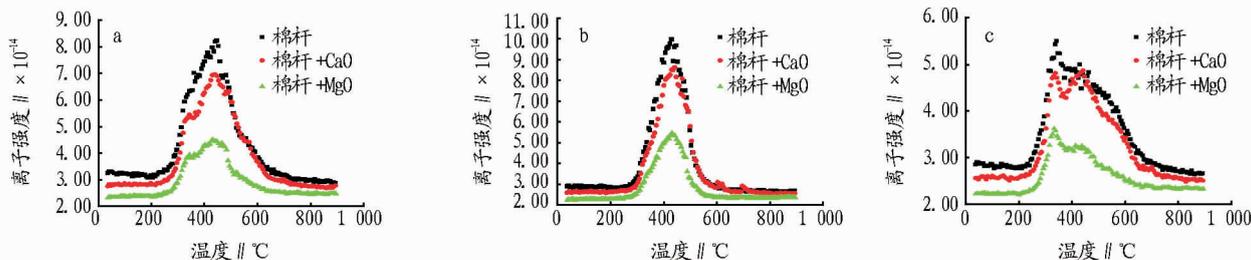
式中, R_v 为挥发分析出特性指数, $\text{mg}/(\text{min}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^2)$; $(da/dt)_{\max}$ 为挥发分最大析出速率, mg/min ; T_{\max} 为挥发分最大析出速率对应的温度, $^\circ\text{C}$; ΔT 为挥发分开始析出至挥发分析出最大速率的温度区间, $^\circ\text{C}$; T_1 为挥发分析出的起始温度。挥发分的析出越剧烈, ΔT 值越小,挥发分的析出越集中; R_v 值越大,生物质的挥发分析出特性越好,热解反应越容易进行。由表2可知,CaO及MgO的加入改善了棉秆的挥发分析出特性,促使棉秆的热解反应更加容易进行,其中CaO的促进作用更为明显。

表2 3种试样热解特性参数及热解指数

试样	$T_1//\text{K}$	热重最终温度 $T_2//\text{K}$	T_{\max} /K	$(da/dt)_{\max}$ %/min	$R_v \times 10^{-5}$
棉秆 + CaO	312	1 173	597.66	6.044 0	1.174 5
棉秆 + MgO	312	1 173	599.18	6.545 0	1.268 7

2.3 质谱分析 根据试验条件,主要分析了棉秆热解产物中具有代表性的9种焦油组分,分别为苯、甲苯、苯胺、苯酚、苯乙烯、二甲苯、二羟基苯、茚、萘,质荷比(m/z)分别为78、92、93、94、104、106、110、116、128。由图2可知,苯、甲苯、苯酚的离子强度明显高于其他焦油组分,常被用作焦油模型化合物^[8]。在整个热解过程中,随着分子量的增大,焦油组分的离子强度逐渐减小。除苯和苯酚在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 后还有析出外,其他组分的析出范围主要为 $300\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 。

94)的析出温度范围分别为 $305\sim 548$ 和 $248\sim 653\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。同苯的析出情况类似,催化剂CaO、MgO的加入也使甲苯和苯酚的析出量大大减少,且析出曲线更加平缓。但不同的是,苯酚的析出峰值相对不明显,而是在 $340\sim 467\text{ }^\circ\text{C}$ 存在一个集中析出窗口。苯酚在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 之后还有明显析出,这是因为木质素这一复杂芳香族聚合物主要在消极热解区分解为苯酚类和烷基衍生物^[9],即木质素 \rightarrow 邻甲氧基苯酚+邻苯二酚+苯酚。



注:a. 苯;b. 甲苯;c. 苯酚。

图3 3种试样典型焦油组分析出图

3 结论

(1) CaO、MgO 对棉秆的活化区和消极区均有催化作用, CaO 对活化热解和消极热解区均有明显催化作用,但对后者的催化效果更为明显, MgO 对活化热解区的催化作用较为明显,对消极热解区的催化则不明显。

(2) CaO、MgO 的加入使得试样的挥发分析出特性指数增大,棉秆的挥发分析出特性得到了改善,其中 CaO 对棉秆的挥发分析出特性改善作用更为明显。

(3) 棉秆热解产生的焦油组分主要为苯 ($m/z = 78$)、甲苯 ($m/z = 92$)、苯酚 ($m/z = 94$), CaO、MgO 的加入使焦油组分的析出温度范围变窄、离子强度下降、析出曲线更加平缓。

参考文献

[1] 吴创之. 生物质气化发电技术讲座(3)——生物质焦油裂解技术[J]. 可再生能源, 2003(3): 54-57.

- [2] 罗婕, 刘志国. 生物质利用技术研究进展[J]. 株洲师范高等专科学校学报, 2006(2): 48-51.
- [3] 赵淑蓓, 蒋剑春, 孙云娟. 生物质催化热解技术的研究[J]. 现代化工, 2010(S2): 102-105.
- [4] CAO R, NAYA S, ARTIAGA R, et al. Logistic approach to polymer degradation in dynamic TGA[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(1): 667-674.
- [5] MANSARAY K G, GHALY A E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere[J]. Bioresource Technology, 1998, 65(1): 13-20.
- [6] 张全国, 马孝琴, 刘圣勇, 等. 金属化合物对煤矸石燃烧动力学特性的影响[J]. 环境科学学报, 1999(1): 74-78.
- [7] 陈建原, 孙学信. 煤的挥发分释放特性指数及燃烧特性指数的确定[J]. 动力工程, 1987(5): 13-18.
- [8] TARALAS G, KONTOMINAS M G. Numerical modeling of tar species/VOC dissociation for clean and intelligent energy production[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(1): 87-93.
- [9] JEGERS H E, KLEIN M T. Primary and secondary lignin pyrolysis reaction pathways[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1985, 24(1): 173-183.

(上接第 10690 页)

物种,采用混合种植或配合种植的方式进行植物景观的营造,对植物进行充分利用。比如矮蒲苇,它的花穗长而美丽,植于岸边入欣赏其银白色羽状穗的圆锥花序,具有优良的生态适应性和观赏价值;还有紫穗狼尾草,具有极佳的观赏价值,花序突出叶片以上,如喷泉状,可以点缀也可以成片种植,耐寒性强;另外还有画眉草,它可以作为园林景观中的点缀植物,单株或成列种植,观赏效果很好,非常适宜在护坡等处种植。在设计中,还选用了苏州市当地的碧螺春茶树,洞庭碧螺春产区是中国著名的茶、果间作区。茶树和桃、李、杏、梅、橘等果木交错种植,一行行青翠欲滴的茶蓬像一道道绿色的屏风,一片片浓荫如伞的果树,蔽覆霜雪,掩映秋阳(图4)。



图4 野草及乡土植物的选用

3 结语

“野草之美”是节约、平实、人性和生态的,是城市化生态道路和绿化植物方式。另外,“野草之美”也是多样化的乡土生态系统的美。

乡土元素的范畴广阔,成分复杂。这样一个系统的形成经历岁月沧桑,本身就是区域精神的代表。然而,城市景观的受众是人,这些人是历史和文化的创造者。因此,好的景观是那些真切剖析人对景观使用的可能性后生发的产物,而不仅仅是流于形式却内容空洞的花瓶,更不是不假思索争相模仿的复制品。于是,一片土地需要记忆,这些记忆来自最贴近生活的部分。如果单纯停留在记忆的层面,原封不动地复刻而忽略景观的现实意义,便是不切实际的夸夸其谈。

人与自然的互动本身就是建立在对这片土地的充分感知之上。当老人穿过一片繁茂的花海下到河里洗衣淘米,当孩童奔跑在秋天金黄的草堆上,露出甜美的笑,这样真切的生活之美同时也是不可复刻的“野草之美”,在这两者的互动中,城市景观才能触动人心,感人肺腑。

参考文献

- [1] CHASE J, CRAWFORD M. Everyday Urbanism [M]. New York: The Monacelli Press, Inc, 1999.
- [2] 俞孔坚. 追求场所性: 景观设计的几个途径及比较研究[J]. 建筑学报, 2000(2): 43-48.
- [3] 姚红梅. 关于当代乡土的几点思考[J]. 建筑学报, 1999(11): 52-53.
- [4] 约翰·O·西蒙兹. 景观设计学——场地规划与设计手册 [K]. 俞孔坚, 王志芳, 孙鹏, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.